

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-164445

⑨ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月16日

C 03 C 10/00  
 // C 03 B 32/00

6570-4G  
 9041-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 透明結晶化ガラス

⑮ 特 願 平1-323425

⑯ 出 願 平1(1989)12月13日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)8月11日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-208181

⑳ 発 明 者 後 藤 直 雪 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 オ ハ ラ 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

透明結晶化ガラス

## 2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で、 $\text{SiO}_2$  30～65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5～35%、 $\text{ZnO}$  5～35%、 $\text{MgO}$  1～20%、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  0.5～20%、ただし、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  0～20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  0～20%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{TiO}_2$  1～15%、 $\text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SnO}_2$  0～7%、ただし、 $\text{ZrO}_2$  0～2%未満、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0～5%、 $\text{SnO}_2$  0～2%、 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0～3%および上記各金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物をFの合計量として0～5%を含有するガラスを熱処理することにより得られ、主結晶と

してガーナイトを含有することを特徴とする透明結晶化ガラス。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、透明性、高転移温度特性および低膨張特性を維持しつつ、原ガラスの溶融性を改善した結晶化ガラス、とくに各種ディスプレイ、太陽電池およびフォトリソマスク等の基板として用いるに好適な透明結晶化ガラスに関する。

〔従来技術〕

近年、ガラスやガラスセラミックス等の透明基板上に半導体や金属等の薄膜を形成した部材が、ディスプレイやオプトエレクトロニクス等の分野で広く利用されているが、これらの分野において使用される基板は、薄膜形成工程における厳しい要求に対応して以下に示す高度の特性が要望されている。

(1) 薄膜形成工程において、高温にさらされるので、優れた耐火・耐熱性、すなわち、転移温度が約780℃以上、熱膨張係数が約25～85×

107℃の範囲の特性を有すること。

(2) アルカリ成分を含有するとアルカリイオンが薄膜中に拡散して特性を変えるので基本的にアルカリ成分を含有しないこと。

(3) 粗大な結晶粒を含まず、組織が均質微細で透明性に優れていること。

(4) 泡、脈理およびインクルージョン等を含まない高度の光学の均質性を有すること。

(5) 種々の薬品による洗浄やエッチングに耐える化学的耐久性を有すること。

しかし、ガラスは一般に転移温度が低く耐火性に劣り、高転移温度特性を有する  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$  (Rは2価金属元素) 系等の特殊ガラスの場合には、熔融温度が高く成形が困難である。

一方、前記要望事項のなかで(1)項を満たすとみられる透明結晶化ガラスが知られており、例えば、U.S.P. 3,681,102号公報には、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{ZrO}_2$  系原ガラスを熱処理して得られる透明結晶化ガラスが開示されてい

#### [課題を解決するための手段]

本発明者は、上記目的を達成するため種々の試験研究を重ねた結果、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{RmOn} - \text{TiO}_2$  系原ガラス(ただし、 $\text{RmOn}$ は、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の1種または2種以上の成分)は、熔融性が著しく改善されるうえ、この原ガラスを熱処理すると、適切な硬度と前記所望の転移温度特性および低膨張特性を維持しつつ、優れた透明性を有する結晶化ガラスが容易に得られることをみいだすことができた。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。本発明にかかる透明結晶化ガラスの特徴は、重量%で、 $\text{SiO}_2$  30~65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~35%、 $\text{ZnO}$  5~35%、 $\text{MgO}$  1~20%、 $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  0.5~20%、ただし、

る。しかし、この透明結晶化ガラスは、原ガラスの熔融条件が、具体的には1650~1800℃×約5~16時間であって、極めて厳しく、このため組織が微細で高度の光学の均質性に優れた製品を量産し難い欠点がある。そこで、上記ガラスの熔融性を改善する目的で、U.S.P. 4,687,750号公報には、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{TiO}_2 - \text{R}'_2\text{O}$  (R'はアルカリ金属元素)系の透明結晶化ガラスが開示されているが、原ガラスの熔融条件は、実際、白金坩堝を用いて約6"×6"×0.5"の大きさのスラブを得る例で、約1600℃×16時間を要するので、その改善効果は不十分であり、そのうえ $\text{R}'_2\text{O}$ 成分を含有させなければならない。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、前述の各要望事項を満たしつつ、上記従来技術にみられる欠点を解消し、原ガラスの熔融性に一段と優れた透明結晶化ガラス、とくに広範な基板用材料等として量産するに好適な透明結晶化ガラスを提供することにある。

$\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  0~20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  0~20%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  0~10%、 $\text{TiO}_2$  1~15%、 $\text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SnO}_2$  0~7%、ただし $\text{ZrO}_2$  0~2%未満、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~5%、 $\text{SnO}_2$  0~2%、 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0~3%および上記各金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物をFの合計量として0~5%を含有する原ガラスを熱処理することにより得られ、主結晶としてガーナイトを含有するものであるところにある。ここで、上記熱処理は、核形成のための低温第一段熱処理に続いて主結晶成長のための高温第二段熱処理を行うことが、透明性の良い製品を得るため好ましい。この低温処理は、一般に原ガラスの転移点ないし屈伏点付近の温度(粘度( $\eta$ ) =  $10^{10} \sim 10^{13}$ ポイズ相当温度)で行われ、高温処理は、それより高温であって、物品が実質的に変形しない温度域で行われる。

本発明の透明結晶化ガラスを得るための原ガラスの組成範囲を上記のように限定した理由について以下にのべる。

すなわち、 $\text{SiO}_2$  成分は、その量が30%未満の場合には、得られる結晶化ガラスは組織が粗大化しやすいうえ、化学的耐久性および硬度が悪くなり、また65%を超えると原ガラスの溶融が困難になる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  成分は、その量が5%未満では製品の化学的耐久性および硬度が悪くなり、また35%を超えると原ガラスの失透傾向が増大すると同時に溶融性が悪化し、均質なガラスを得難くなる。

$\text{ZnO}$  成分は、上記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分とともに原ガラスの加熱処理により、主結晶としてガーナイトを生成し、製品の硬度および耐火・耐熱性を向上しつつ透明性を維持させる効果を有する極めて重要な成分であるが、その量が5%未満では上記効果が得られず、また35%を超えると原ガラスが不安定になる。

の1種または2種以上の合計量が10%を超えると所望の結晶を析出し難くなる。

$\text{TiO}_2$  成分は、核形成剤として不可欠であるが、その合計量が1%未満では所望の結晶を生成させることができず、また15%を超えると、原ガラスが不安定になってしまう。

$\text{ZrO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  および  $\text{SnO}_2$  成分は、核形成剤として補助的に使用し得るが、これらの成分の1種または2種以上の合計量が7%を、また各成分がそれぞれ2%、5%および2%を超えると、原ガラスの安定性が悪化したり、製品組織が不均質になったりする。

$\text{As}_2\text{O}_3$  および/または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  成分は、原ガラス溶融の際の清澄剤として添加し得るが、これらの1種または2種の合計量は3%以下で十分である。

また、上記金属酸化物の1種または2種以上の金属元素の弗化物を含有させると、原ガラスの融剤として、また結晶化の調整等に有効であるが、その量がFの合計量として5%を超えると原ガラ

$\text{MgO}$  成分は、その量が1%未満では原ガラスが不安定になると共に溶融性が悪化し、さらに製品の硬度が低下する。また、20%を超えると製品中の結晶粒が粗大になって透明性を失い、原ガラスの失透傾向が増大する。

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  成分は、原ガラスの溶融性を改善する効果があるが、熱処理による結晶粒径の粗大化を防ぎつつ、その効果を得るには、これらの1種または2種以上の成分の合計量を0.5~20%とすべきである。ただし、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  および  $\text{BaO}$  の1種または2種以上の成分の合計量が20%を超えたり、また  $\text{B}_2\text{O}_3$  が10%を超えたりすると所望の結晶が析出し難くなる。

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  成分は、さらに製品の硬度や化学的耐久性を改善するのに有効であるが、これらの成分

スが不安定になるうえ、所望の製品が得られない。

なお、本発明における原ガラスの上記各成分は合計で90%以上とすることが好ましく、上記の成分の他に、所望の特性を損なわない範囲内で、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_2$  および  $\text{Cu}_2\text{O}$  等の着色剤ならびに  $\text{GeO}_2$  および上記以外の希土類酸化物の1種または2種以上を合計で10%まで添加し得る。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の1種以上を1%まで、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$  をそれぞれ0.5%まで、さらに  $\text{SO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  成分の1種または2種以上を合計で3%程度までそれぞれ含有させることができる。

#### 【実施例】

つぎに、本発明にかかる好適な実施例につき説明する。

表-1は、本発明の透明結晶化ガラスの実施組  
成例(No.1~12)を、それぞれの原ガラスの溶融

条件、熱処理条件（昇温条件を含む）および得られた結晶化ガラス試料の線熱膨張係数： $\alpha \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ （測定温度範囲：100～300 $^{\circ}\text{C}$ ）と転移温度（ $T_g(^{\circ}\text{C})$ ）についての測定試験結果とともに示したものである。ここで、溶融条件の測定は、500grのガラスが得られるよう調合した原料を組成による溶融の難易度に応じて予め温度設定した炉中の白金製300cc坩堝に投入した後、ガラス化してほぼ脱泡状態に達するまでの時間を肉眼観察する方法によった。

表-1の上記実施例の原ガラス試料は、いずれも酸化物、炭酸塩、硝酸塩および弗化物等の原料を混合し、これを上記装置を用いて表記の溶融条件で溶融し脱泡させ、ついで攪拌均質化して清澄させた後、厚さ約1.5mmの板状に成形し、冷却して得た。ついで、これらの試料を二段階熱処理、すなわち結晶核形成のための表記の一次熱処理と結晶析出のための二次熱処理の各条件を与えて、ガーナイトを主結晶とする所望の透明結晶化ガラスを得た。

表 - 1

No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	47.0	50.0	53.0	45.0	40.0	55.0	47.0	42.0	45.0	50.0	52.0	55.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	20.0	20.0	15.0	25.0	10.0	18.0	22.7	18.0	13.0	15.0	10.0
	ZnO	15.0	15.0	15.0	10.0	20.0	10.0	15.0	20.0	15.0	10.0	12.0	10.0
	MgO	10.5	7.5	4.5	12.5	3.0	10.0	5.0	8.0	7.0	12.0	9.0	8.0
	CaO	3.0			5.0		3.0				1.5		
	SrO		3.0			1.5		3.0			1.0		
	BaO			3.0	5.0	5.0	5.0	4.0			2.0		2.5
	TiO <sub>2</sub>	3.5	3.5	3.5	7.2	3.0	3.7	5.0	2.0	7.0	6.0	7.0	7.0
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	0.3	0.5	0.3		0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
	その他					B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 3.0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1.0 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5.0	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.0	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.5	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.0
溶融 条件	温度(°C)	1430	1450	1480	1400	1400	1500	1450	1400	1400	1450	1480	1500
	時間(hr)	4	5	5	5	3	3	3	4	5	5	5	3
一次 熱処理	昇温速度(°C/hr)	100	100	200	100	100	100	300	100	200	230	200	100
	核形成温度(°C)	690	700	700	650	650	720	670	670	650	700	710	713
	保温時間(hr)	5	8	5	5	10	2	4	10	8	10	5	4
二次 熱処理	昇温速度(°C/hr)	50	50	50	30	30	30	50	40	30	20	50	30
	結晶成長温度(°C)	840	850	850	750	780	880	780	800	750	830	840	865
	保温時間(hr)	4	2	4	2	5	1	2	7	5	10	2	5
結晶化 ガラス	$\alpha(10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	52	50	45	58	63	40	49	65	60	62	45	43
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	865	874	875	787	844	890	861	790	795	850	862	881

表-1 にみられるとおり、本発明の実施組成例の結晶化ガラスは、いずれもこれらの原ガラスの溶融条件が $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}\times 3\sim 5$ 時間の範囲にあって、前記従来技術に比べ格段に改善されており、また約 $780^{\circ}\text{C}$ 以上の $T_g$ と約 $40\sim 63\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲の $\alpha$ を有している。しかも、これらの結晶化ガラスは、結晶粒径がいずれも $300\text{\AA}$ 以下であって、透明性に極めて優れているうえ、良好な化学的耐久性を有している。

なお、本発明の透明結晶化ガラス製品に表面粗度例えば $50\sim 200\text{\AA}$ 程度の精密表面研磨加工を行う場合、原ガラスの段階で加工しても結晶化後の粗度は実質的に変化しないので、加工しやすい原ガラスの段階で行う方が有利である。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたとおり、本発明の透明結晶化ガラスは、特定組成の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{RmO}_n-\text{TiO}_2$ 系ガラスを溶融成形加工後、熱処理して得られるものであるから、適切な硬度と所定の高転移温度特性と、低膨張特性

および高い透明性と光学的均質性を維持しつつ、原ガラスの溶融性を大幅に改善することができ、量産性に優れている。また、本発明の透明結晶化ガラスは、基本的にアルカリ成分を含有していないうえに、化学的耐久性にも優れている。

さらに、本発明の透明結晶化ガラスは、上記基板用ガラスとして好適であるばかりでなく、厳しい耐火・耐熱性が要求される窓ガラス、あるいは理化学用、電球用、繊維用またはその他の分野の材料としても役立ち得る。

特許出願人 株式会社 オハラ

**DERWENT-ACC-NO:** 1991-250100**DERWENT-WEEK:** 199804*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Transparent crystallised glass used for substrate for display obtd. by heat treating glass contg. various oxide (s) e.g. of silicon, aluminium, zinc, magnesium, calcium, boron, lanthanum, etc.

**INVENTOR:** GOTOU N**PATENT-ASSIGNEE:** OHARA KK[OHAR]

**PRIORITY-DATA:** 1989JP-323425 (December 13, 1989) , 1989JP-208181 (August 11, 1989)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 03164445 A	July 16, 1991	JA
JP 2691263 B2	December 17, 1997	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 03164445A	N/A	1989JP-323425	December 13, 1989
JP 2691263B2	Previous Publ	1989JP-323425	December 13, 1989

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C03B32/00 20060101

CIPS

C03C10/00 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 03164445 A**BASIC-ABSTRACT:**

Transparent crystallised glass is obtd. by heat treating a glass contg. (by wt.) 30-65% SiO<sub>2</sub>, 5-35% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-35% ZnO, 1-20% MgO, 0.5-20% CaO+SrO+BaO +B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> +Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+WO<sub>3</sub>+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but 0.20% CaO+SrO+BaO, 0-10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-20% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+WO<sub>3</sub>+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-15% TiO<sub>2</sub>, 0-7% ZrO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+SnO<sub>2</sub>, but O- under 2% ZrO<sub>2</sub>, 0-5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-2% SnO<sub>2</sub>, 0-3% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 0.5% fluoride of one or more of metal elements of each metal oxide, as converted to F, and contains gahnite as main crystal.

USE - Used for substrate of displays, solar cells, and photo-masks, having improved fusibility. @(5pp)

**TITLE-TERMS:** TRANSPARENT CRYSTAL GLASS SUBSTRATE  
DISPLAY OBTAIN HEAT TREAT CONTAIN VARIOUS  
OXIDE SILICON ALUMINIUM ZINC MAGNESIUM  
CALCIUM BORON LANTHANUM

**DERWENT-CLASS:** L01 L03**CPI-CODES:** L01-A03A; L01-A03C; L01-A03C2; L01-A06D; L01-L04;